

Bio-inspiration et chimie verte : les esters d'acides gras, composés aux applications multiples et vecteurs d'innovation.

Hervé PLESSIX - Stéarinerie Dubois

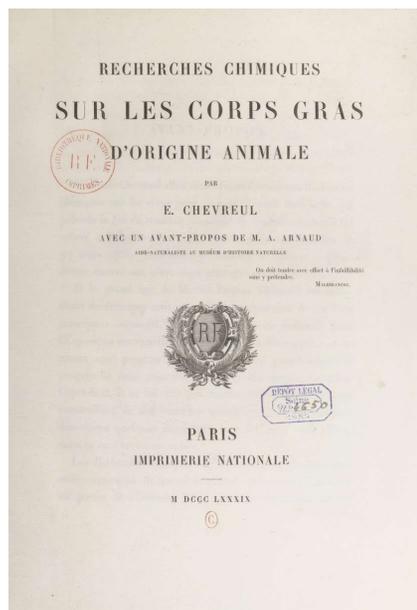
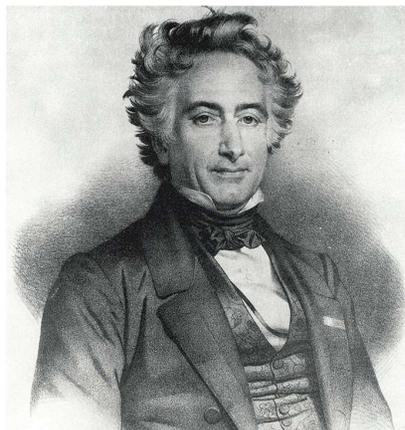
14 décembre 2021





STÉARINERIE DUBOIS

Eugène Chevreul et la chimie des corps gras



À partir de 1811, **Chevreul (1786-1889)** étudie les corps gras d'origine animale, montrant que ceux-ci sont constitués d'esters de glycérol et d'acides gras. Il sépare aussi les constituants des graisses classiques, par des méthodes de dissolution, fusion et ébullition fractionnées, identifiant entre autres l'**acide stéarique**.

Son ouvrage Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale, publié en 1823, rassemble tous ses travaux.

Ces recherches déboucheront sur la mise au point des bougies stéariques (Brevet **Chevreul & Gay-Lussac**) qui viendront remplacer les chandelles de suif, seul moyen d'éclairage à cette époque

4525.
5 janvier 1825.

BREVET D'INVENTION DE QUINZE ANS,
Aux sieurs GAY-LUSSAC et CHEVREUL, à Paris,

Pour l'emploi des acides stéarique et margarique dans l'éclairage.

Personne n'ayant encore fait l'application, à l'éclairage, des corps gras saponifiés par le moyen des alcalis ou des acides, nous entendons faire porter notre brevet sur cette application, c'est-à-dire nous réserver le droit exclusif de préparer, pour l'éclairage, les corps gras acides, solides ou liquides que l'on obtient en saponifiant par la potasse, la soude ou les autres bases, par les acides ou par tout autre moyen, les graisses, les suifs, les beurres et les huiles.

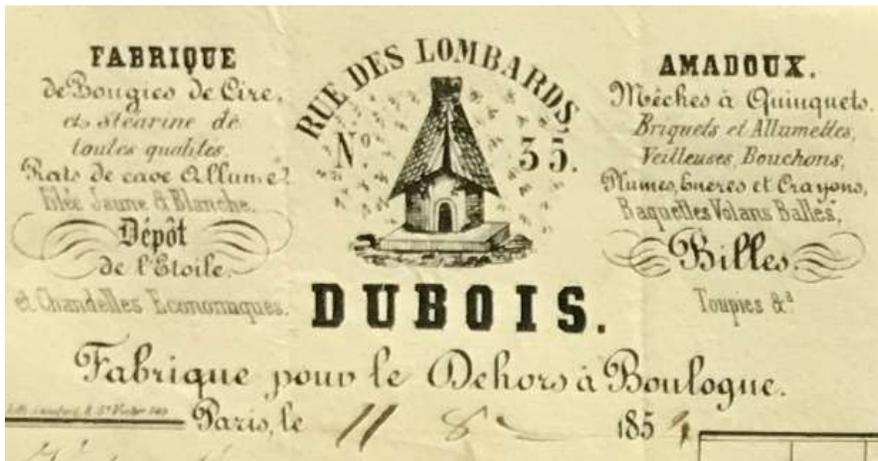
Nous comptons employer les corps gras saponifiés, soit seuls, soit mélangés entre eux ou avec d'autres corps gras non saponifiés, tels que la cire et le blanc de baleine. Les corps gras saponifiés, liquides, que nous ne jugerons pas utiles à l'éclairage, seront convertis en savons.

Nous saponifions les corps gras que nous destinons à l'éclairage, ou que nous voudrions laisser à l'état de savon, soit à la température ordinaire de l'ébullition avec la pression seule de l'atmosphère, soit à une température plus élevée avec une pression de plusieurs atmosphères. Nous avons reconnu

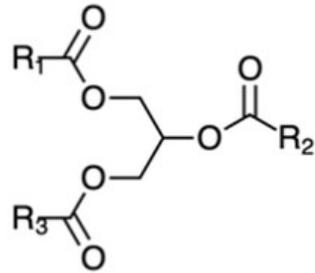




Stéarinerie Dubois: de 1820 à nos jours, 200 ans d'histoire



A chaque corps gras, sa « signature » en acides gras...



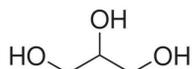
Huiles/corps gras		Beurre de cacao	Beurre de karité	Coprah	Palme	Palmiste
<i>Ac. gras saturés</i>						
toutes origines						
Ac. caproïque	C6:0			ND-0,7	-	ND-0,8
Ac. caprylique	C8:0			4,6-10,0	-	2,4-6,2
Ac. caprique	C10:0			5,0-8,0	-	2,6-5,0
Ac. laurique	C12:0		< 1	45,1-53,2	ND-0,5	45,0-55,0
Ac. myristique	C14:0	< 0,3	< 0,7	16,8-21,0	0,5-2,0	14,0-18,0
Ac. palmitique	C16:0	24-30	3-5	7,5-10,2	39,3-47,5	6,5-10,0
Ac. margarique	C17:0	< 0,3	-	ND	< 0,2	ND
Ac. stéarique	C18:0	30-37	28-45	2,0-4,0	3,5-6,0	1,0-3,0
Ac. arachidique	C20:0	0,7-1,4 (1)	< 1,5	ND-0,2	< 1,0	ND-0,2
Ac. béhénique	C22:0	≤ 0,2	-	ND	< 0,2	ND-0,2
Ac. lignocérique	C24:0	≤ 0,2	-	ND	ND	ND
<i>mono-insaturés</i>						
Ac. palmitoléique	C16:1 n-7	≤ 0,3	< 0,3	ND	< 0,6	ND-0,2
Ac. heptadécénoïque	C17:1	-	-	ND	ND	ND
Ac. oléique	C18:1 n-9	33-39	42-59	5,0-10,0	36,0-44,0	12,0-19,0
Ac. gadoléique/gondoïque	C20:1 n-11/n-9	≤ 0,2	-	ND-0,2	< 0,4	ND-0,2
Ac. érucique	C22:1 n-9	-	-	ND	ND	ND
<i>polyinsaturés</i>						
Ac. linoléique	C18:2 n-6	2-5	3-9	1,0-2,5	9,0-12,0	1,0-3,5
Ac. alphalinoléique	C18:3 n-3	< 0,3	< 1	ND-0,2	< 0,5	ND-0,2
Ac. gras saturés	AGS	61	35	91	45-55	82
Ac. gras monoinsaturés	AGMI	35	60	7	38-45	16
Ac. gras polyinsaturés	AGPI	3	5	1,8	9-12	2

... ses qualités et ses défauts!

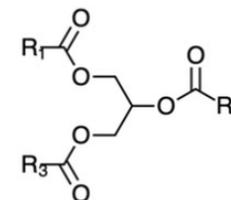
Bio-inspiration #1: triglycérides optimisés

Les acides gras saturés

longueur relative	nC	nom systématique	nom courant de l'acide	
chaîne courte	4	n-butanoïque	butyrique	<i>beurre</i> <i>lait de chèvre</i>
	6	n-hexanoïque	caproïque	
	8	n-octanoïque	caprylique	
	10	n-décanoïque	caprique	
chaîne moyenne	12	n-dodécanoïque	laurique (laurier)	<i>huile, graisses</i> <i>animales et</i> <i>végétales</i>
	14	n-tétradécanoïque	myristique (muscade)	
	16	n-hexadécanoïque	palmitique (palmier)	
	18	n-octadécanoïque	stéarique (suif)	
chaîne longue	20	n-icosanoïque	arachidique	<i>graines</i>
	22	n-docosanoïque	béhénique	
	24	n-tétracosanoïque	lignocérique	<i>cires des</i> <i>plantes</i> <i>bactéries</i> <i>insectes</i>
	26	n-hexacosanoïque	cérotique	
	28	n-octacosanoïque	montanique	
	30	n-triacontanoïque	mélistique	
32	n-dotriacontanoïque	lacéroïque		



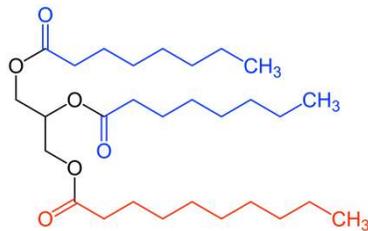
+



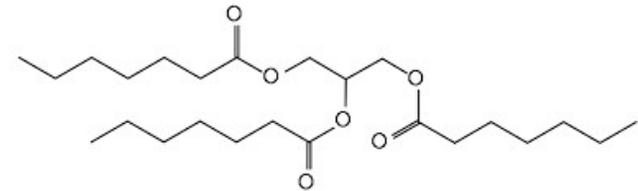
Bio-inspiration #1: triglycérides optimisés - exemples

MCT (Medium chain triglycéride)

Tri-Caprylate-caprate de glycéryle



Tri-heptanoate de glycéryle



Bio-inspiration #2: variations sur le thème des esters

Alcool... au choix

+

Acide gras... au choix



Ester gras



L'imagination du
chimiste n'a pas de
limite!

Notre métier: variations sur le thème des esters



Huiles végétales

oléochimie

Acides et alcools végétaux



Chimie base pétrole



acides et alcools



Synthèse d'esters par Dubois

Premix/formulation

Esters « made by Dubois »



Bio-inspiration #2: exemple

Le problème: les huiles filmogènes sont souvent occlusives et empêchent la peau de « respirer »

Comment trouver des huiles filmogènes non occlusives?

Solution: s'inspirer des huiles filmogènes animales!

Les glandes uropygienne des oiseaux (situées au niveau du croupion), glandes sébacées spécifiques, produisent un mélange complexe de corps gras et de cires.

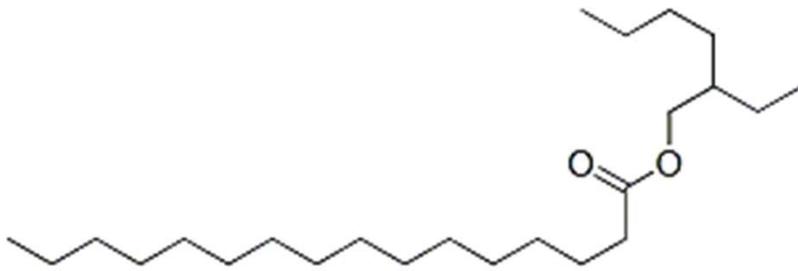
Ce mélange sert à l'entretien du plumage en agissant sur la flexibilité des plumes et comme agent antimicrobien, tout en assurant l'effet de protection du plumage.



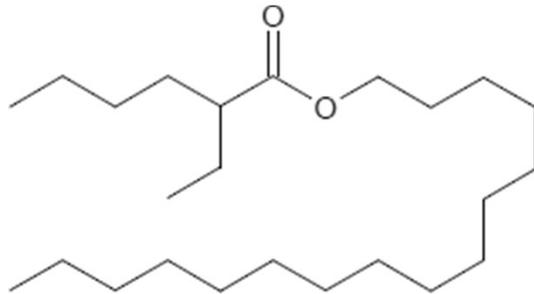
les propriétés de ces huiles de glandes uropygiennes sont associées à la forte concentration en esters d'acides gras saturés à longue chaîne, de composition complexe.

La copie par synthèse s'avérant trop délicate, les recherches se sont portées sur d'autres esters ramifiés ayant des propriétés très proches,

Bio-inspiration #2: exemple



Palmitate d'Ethyl-2 hexyle



Ethyl-2 hexanoate de cétéaryle

Bio-Oil

Specialist Skincare Oil

The Bio-Oil formulation is a combination of plant extracts and vitamins suspended in an oil base. It contains the breakthrough ingredient PurCellin Oil™, which changes the formulation's overall consistency, making [more]

Uploaded by: mars on 16/05/2018

Ingredients overview

Paraffinum Liquidum ☺, Triisononanoïn ☺, Cetearyl Ethylhexanoate ☺, Isopropyl Myristate ☺, Retinyl Palmitate ☺, Tocopheryl Acetate ☺, Anthemis Nobilis Flower Oil ☺, Lavandula Angustifolia (Lavender) Oil ☺, Rosmarinus Officinalis (Rosemary) Leaf Oil ☺, Calendula Officinalis Flower Extract ☺, Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil ☺, Glycine Soja (Soybean) Oil ☺, Bht ☺, Bisabolol ☺, Parfum ☺, Amyl Cinnamal ☺, Benzyl Salicylate ☺, Citronellol ☺, Coumarin ☺, Eugenol ☺, Geraniol ☺, Hydroxycitronellal ☺, Hydroxyisohexyl 3-Cyclohexene Carboxaldehyde ☺, Limonene ☺, Linalool ☺, Alpha-Isomethyl Ionone ☺, Ci 26100 ☺

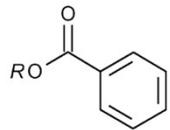
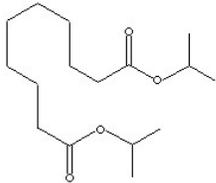


STÉARINERIE DUBOIS

Bio-inspiration #2: 1,2,3,4... fonctions alcools

Diisopropyl sebaçate

Benzoate de C12-C15



Where R is a C12 to C15 primary or branched alkyl group.

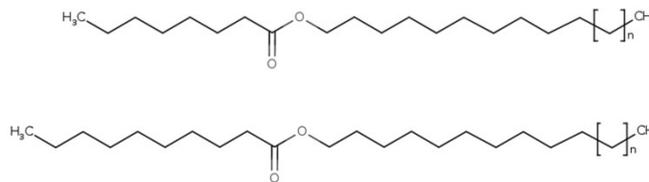
La Roche-Posay

Anthelios Xi Spf 50+ Cream Comfort

Very high facial protection. Ultra UVA (PPD 39). New pump tube. Fragrance-free. Paraben-free. Very water resistant. Non-comedogenic. Tested under dermatological control.

Uploaded by: millypop on 09/11/2017

Caprylate caprate de coco



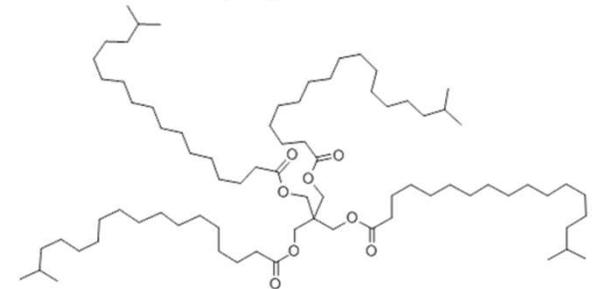
Nuxe

Huile Prodigueuse Multi Purpose Dry Oil

Specially formulated with a unique cocktail of Vitamin E and six precious plant oils – camellia, hazelnut, borage, St John's Wort, sweet almond, and macadamia – the oil offers ultimate [more]

Uploaded by: marinaa on 05/07/2019

Pentaerythrityl tetraisostearate



Biotherm

Biosource Cleansing Milk Normal/Combination Skin

Milky cleanser for the face.

Uploaded by: live on 02/11/2019

Ingredients overview

Aqua / Water, C12-15 Alkyl Benzoate, Glycerin, Bis-Ethylhexyloxyphenol, Methoxyphenyl, Dimethicone, Ethylhexyl Triazone, Drometrizole Trisiloxane, Butyl Methoxydibenzoylmethane, Styrene/Acrylates Copolymer, Pentaerythrityl Tetraethylhexanoate, Titanium Dioxide, Propylene Glycol, Diisopropyl Sebacate, Cetyl Alcohol, Talc, Tocopherol, Nylon-12, Synthetic Wax, Aluminum Hydroxide, Ammonium Acryloyldimethyltaurate/Stearate-8 Methacrylate Copolymer, Ammonium Polyacryloyldimethyl Taurate, Caprylyl Glycol, Dimethicone Crosspolymer, Disodium Edta, Glyceryl Isostearate, Isopropyl Lauroyl Sarcosinate, Peg-8 Laurate, Pentylene Glycol, Phenoxyethanol, Potassium Cetyl Phosphate, Scutellaria Baicalensis Extract / Scutellaria Baicalensis Root Extract, Stearic Acid, T-Butyl Alcohol, Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid, Triethanolamine, Xanthan Gum

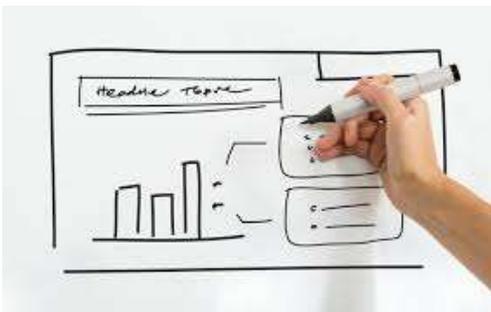
Ingredients overview

Coco-Caprylate/Caprate, Macadamia Integriifolia Seed Oil, Dicaprylyl Diglycol, Caprylyl Myristate Triglyceride, Prunus Amygdalus Dulcis (Sweet Almond) Oil, Corylus Avellana (Hazel) Seed Oil, Camellia Oleifera Seed Oil, Parfum/Fragrance, Camellia Japonica Seed Oil, Tocopherol, Argania Spinosa Kernel Oil, Borago Officinalis Seed Oil, Tocopheryl Acetate, Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil, Rosmarinus Officinalis (Rosemary) Leaf Extract, Polyglyceryl-3 Diisostearate, Ascorbic Acid, Solanum Lycopersicum (Tomato) Fruit Extract, Benzyl Salicylate, Linalool, Limonene, Citronellol, Geraniol, Benzyl Alcohol

Ingredients overview

Aqua, Isopropyl Myristate, Glycerin, Pentaerythrityl Tetraisostearate, Glyceryl Stearate SE, Cetearyl Alcohol, Distearate, Butyrospermum Parkii Butter, Carbomer, Phenoxyethanol, Sodium Hydroxide, Tocopherol, Vitreoscilla Ferment, Disodium Cocoamphodiacetate, Polysorbate 20, Butylene Glycol, Linalool, Benzyl Salicylate, Alpha-Isomethyl Ionone, Benzyl Alcohol, Citronellol, Geraniol, Butylphenyl Methylpropional, Hydroxycitronellal, Laminaria Saccharina Extract, Zinc Sulfate, Pyridoxine Hcl, Citric Acid, Parfum

Les esters d'acides gras: d'innombrables applications





Les esters d'acides gras, vecteurs d'innovation.

L'enjeu: réserver le pétrole aux usages essentiels. Utiliser le carbone renouvelable.

Comment:

- Utiliser des matières premières d'origine renouvelable.
- Maîtriser les filières de production.
- Les transformer par la « Chimie Verte »

Puis utiliser ces ingrédients pour remplacer des produits d'origine pétrochimiques ou controversés.

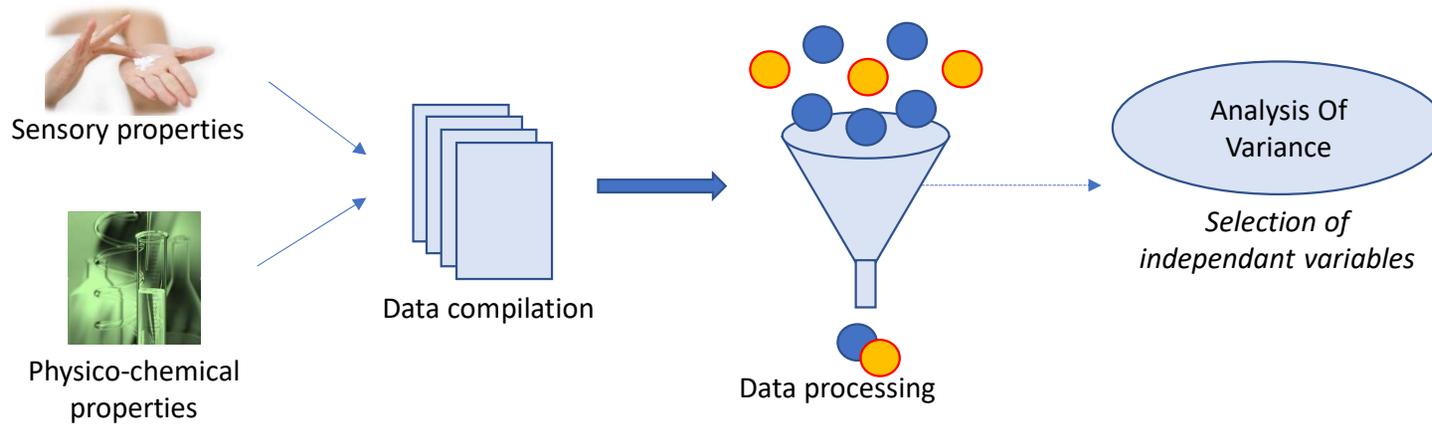
La chimie des esters est une solution de choix:

- MP issues des huiles végétales...
- ... à condition de maîtriser les filières
- Chimie sans solvant, l'eau comme coproduit, réaction sûre...



Les esters d'acides gras, vecteurs d'innovation.

Une approche de la substitution par data science.

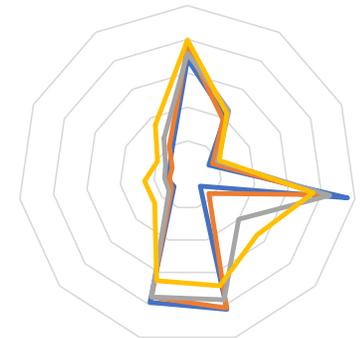


Pearson coefficient ($-1 \leq r \leq 1$)

	X1	X2	X3
X1	1	r	r
X2	r	1	r
X3	r	r	1

Ingredients with most similar properties for r closest to 1

- CYCLOPENTASILOXANE
- DIMETHICONE
- ISOHEXADECANE
- LIGHT LIQUID PARAFFIN



Les esters d'acides gras, vecteurs d'innovation.

Une approche de la substitution par data science.

	Ester 01	Ester 02	Ester n	Bench 01	Bench n
Ester 01	1	x	x	x	x	x	x	x	x	y	x	x	x	x	x	x	x
Ester 02	x	1	y	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
...	x	y	1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	z	x
...	x	x	x	1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	y	x	x	x
...	x	x	x	x	1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
...	x	x	x	x	x	1	x	y	x	x	x	x	x	x	x	x	x
...	x	x	x	x	x	x	1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
...	x	x	x	x	x	y	x	1	x	x	x	x	x	z	x	x	x
...	y	x	x	x	x	x	x	x	x	1	x	x	x	x	x	x	z
...	x	x	x	x	y	x	x	x	x	x	1	x	x	x	x	x	x
...	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	1	x	x	y	y	x
Ester n	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	1	z	x	x	x
Bench 01	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	z	1	y	x	y
...	x	x	x	y	x	x	x	x	z	x	x	x	y	1	x	x	x
...	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	y	x	x	x	1	y	x
...	x	x	z	x	x	x	x	x	x	x	y	x	x	x	y	1	x
Bench n	x	x	x	x	x	x	x	x	x	z	x	x	x	y	x	x	1

- x: for $r < 0,700$ no proximity found
- y: $0,700 < r < 0,800$ some equivalences in properties likely
- z: $r > 0,800$ close properties expected



Merci !

<https://www.stearinerie-dubois.com>

